

⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3405431 A1

⑤ Int. Cl. 3;
G01N 27/50
C 12 M 1/36

② Aktenzeichen: P 34 05 431.6
② Anmeldetag: 15. 2. 84
④ Offenlegungstag: 28. 3. 85

Behördenamt

DE 3405431 A1

③ Unionspriorität: ③ ③ ③
07.09.83 CH 4889-83

⑦ Anmelder:
Proton AG, Zug, CH

⑦ Vertreter:
Henkel, G., Dr.phil.; Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänzle, W.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑦ Erfinder:
Brinkmann, Heinz-Jürgen, 6000 Frankfurt, DE;
Bühler, Hans, Dr., Mottmonstetten, CH; Lohrum,
Albert, 6000 Frankfurt, DE

⑥ Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:
DE-AS 24 12 577
DE-OS 31 00 302
DE-OS 30 40 269
DE-OS 23 49 299
US 41 28 456
DE-Buch: Karl Cammann, Springer Verlag, Berlin
Heidelberg New York: Das Arbeiten mit
ionenselektiven Elektroden, Zweite, überarbeitete
und erweiterte Aufl., 1977, Kap. 3.3.2-3.3.5;

⑤ Meßsonde zu potentiometrischer Messung von Ionenkonzentrationen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung

Meßsonde, bei der der Elektrolyt in Form eines in situ gebildeten hochviskosen Gels aus einem ionendurchlässigen Polymer und einer Neutralsalzsuspension vorliegt. Die im Gel homogen suspendierten Neutralsalzpartikeln bewirken eine Trübung des Gels, deren Abnahme aufgrund der Auflösung der suspendierten Neutralsalzpartikeln im Verlauf der Alterung den jeweiligen Alterungszustand anzeigt.

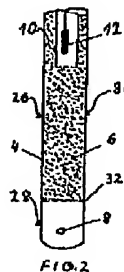


FIG. 2

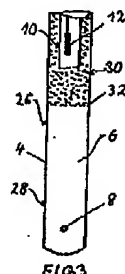


FIG. 3

BEST AVAILABLE COPY

DE 3405431 A1

BUNDESDRUCKEREI 02. 85 508 013/520

15/80

15-02-04

3405431

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Messsonde zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen mit einem Gehäuse aus elektrisch isolierendem Material, wobei das Gehäuse mindestens einen Hohlraum zur Aufnahme eines Bezugselementes und eines Elektrolyten und mindestens eine Öffnung aufweist, durch die der Elektrolyt mit einer ausserhalb des Gehäuses befindlichen Messlösung in Kontakt gebracht werden kann, und einem den Hohlraum mindestens teilweise ausfüllenden ionendurchlässigen Polymer, in dessen Poren der Elektrolyt eingeschlossen ist, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer in situ im Gehäuse (4,42) gebildet ist und den vom Gehäuse (4,42) umschlossenen Hohlraum ausfüllt, dass es mikroporös, hochviskos, mechanisch stabil und mit Drücken ≥ 10 bar belastbar ist, dass der Elektrolyt (6,48) eine Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Ueberführungszahl in einer wässrigen Lösung des Neutralsalzes ist, wobei das Polymer und die Neutralsalzsuspension zusammen ein Gel bilden, das eine Trübung durch die Neutralsalzpartikel aufweist.

2. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein Homo- oder Copolymer von Acrylamid oder Methacrylamid, Acrylsäure oder Methacrylsäure, Hydroxyalkylmethacrylat, Vinylalkohol oder ein Epoxyd oder Polyvinylpyrrolidon, vorzugsweise ein Copolymer von Acrylamid und N,N¹-Methylen-bis-acrylamid, ist.

3405431

- 2 -

3405431

3. Messonde nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer eine Porengrösse aufweist, die in der Grössenordnung des Radius der Wassermoleküle liegt und vorzugsweise $\leq 30 \times 10^{-10}$ m beträgt.
4. Messonde nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein feinteiliges Oxyd, wie SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , vorzugsweise Kieselgel, enthält.
5. Messonde nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer Kieselgel in einer Menge von 30 bis 1000, vorzugsweise 100 bis 400, insbesondere 200 bis 300, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers, enthält.
6. Messonde nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselgel eine Teilchengrösse im Bereich von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15, μm aufweist.
7. Messonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Neutralsalz Kaliumchlorid ist.
8. Messonde nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt (6,48) eine Suspension von feinteiligen Kaliumchloridpartikeln in einer wässrigen oder teilwässrigen Kaliumchloridlösung ist, wobei die Menge des

15-02-84

- 3 -

3405431

suspendierten Kaliumchlorids mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 800, insbesondere 200 bis 400, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymer, beträgt.

9. Messsonde nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Kaliumchlorid eine Teilchengrösse von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15, mm aufweist.
10. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein den Wasserdampfpartialdruck erniedrigendes Mittel, vorzugsweise Glycerin oder Aethylenglykol, enthält.
11. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dem aus Polymer und Neutralsalzsuspension gebildeten Gel ein als Patrone ausgebildetes Bezugselement (10) mit einer Elektrode (12) und einem inneren Bezugselektrolyten (14) untergebracht ist.
12. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bezugselement (10) als einseitige offene Patrone mit einem offenen Ende (16) ausgebildet ist und der innere Bezugselektrolyt (14) im Gemisch mit dem gleichen Polymer, wie es Bestandteil des Gels ist, vorliegt.
13. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Bezugselektrode (2) ausgebildet ist.

3405431

- 4 -

3405431

14. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Einstabmesskette (40) ausgebildet ist.
15. Verfahren zur Herstellung der Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung eines Neutralsalzes herstellt, diese mit feinteiligen Neutralsalzpartikeln versetzt, die so erhaltene Suspension mit mindestens einem zur Bildung des Polymers erforderlichen Monomer oder Präpolymer vermischt, dem Monomer bzw. Präpolymer ein feinteiliges Oxyd zusetzt, das so erhaltene, in flüssiger Form vorliegende Gemisch in das Gehäuse einbringt und dort bis zum Erreichen einer vorgegebenen Viskosität polymerisiert, wobei man für eine homogene Verteilung der Neutralsalzpartikeln in dem bei der Polymerisation gebildeten Gel sorgt.
16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man als Neutralsalz Kaliumchlorid verwendet und dieses in eine Suspension überführt, indem man festes Kaliumchlorid in einer 3-molaren Kaliumchloridlösung suspendiert.
17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Monomer oder dem Präpolymer einen Vernetzer, gegebenenfalls zusammen mit einem Vernetzungskatalysator, zusetzt.

15-00-04

3405431

- 5 -

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man als Monomer Acrylamid und als Vernetzer N,N¹-Methylen-bis-acrylamid verwendet.
19. Verwendung der Messonde nach Anspruch 1 zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung.
20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man die Messonde bei Drücken bis zu 40 bar einsetzt.

Henkel, Pfenning, Feller, Hänzel & Meinig

- 6- 3405431

Proton AG
Lindenweg 1
6300 Zug
Schweiz

Patentanwälte

European Patent Attorneys
Zugelassene Vertreter vor dem
Europäischen Patentamt

Dr. phil. G. Henkel, München
Dipl.-Ing. J. Pfenning, Berlin
Dr. rer. nat. L. Feller, München
Dipl.-Ing. W. Hänzel, München
Dipl.-Phys. K. H. Meinig, Berlin
Dr. Ing. A. Butenschön, Berlin

Mühlstraße 37
D-8000 München 80

Tel.: 089/98 20 85-87
Telex: 05 29 802 hnk1 d
Telegramme: ellipsoid

15. Februar 1984

P-1307/wa/ga

Messsonde zu potentiometrischer Messung

von Ionenkonzentrationen, Verfahren zu deren Herstellung

und ihre Verwendung

- 8 -
7

15-02-04

3405431

Messsonde zu potentiometrischer Messung von Ionen-
konzentrationen, Verfahren zu deren Herstellung
und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Messsonde zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen gemäss Oberbegriff des Anspruches 1, ein Verfahren zu ihrer Herstellung gemäss Oberbegriff des Anspruches 13 und die Verwendung der Messsonde zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung.

Es sind zahlreiche Messsonden zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen bzw. Ionenaktivitäten in vielfältiger Ausgestaltung bekannt. Diese sind allgemein mit einem Diaphragma, z.B. einem porösen Keramikstift, ausgestattet, über das ein in der Messsonde enthaltener, allgemein in flüssiger Form vorliegender Bezugs- und/oder Brückenelektrolyt mit einer Messlösung in Kontakt gebracht werden kann. Werden derartige Messsonden insbesondere für die Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung bei mikrobiologischen Verfahren eingesetzt, so können dort auftretende Verschmutzungen des Diaphragmas zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen und grosse Messfehler von bis zu 60 mV ergeben. Es ist bekannt, dass die Mehrzahl der falschen Ergebnisse auf diesem Umstand beruht.

Ausserdem sind Messsonden bekannt, die einen gelartigen Elektrolyten enthalten. Da dieser bei den bekannten Messsonden bereits in gelierter Form in das Sondengehäuse eingebracht wird, sind Hohlräume innerhalb des Gehäuses unvermeidlich, so dass diese Messsonden allgemein nur mit Drücken bis zu 10 bar belastbar sind.

- 8 -

3405431

Aus der DE-OS 31 00 302 ist weiterhin eine zur Analyse von Mikromengen biologischer Flüssigkeiten geeignete Messsonde bekannt, bei der die zur Probe führende Gehäuseöffnung mit einem eine wässrige Neutralsalzlösung enthaltenden Gel verschlossen ist, wobei der von dem Gehäuse umschlossene Hohlraum von dieser Salzlösung und/oder dem Gel ganz oder teilweise ausgefüllt ist. Das dabei verwendete Gel weist eine verhältnismässig niedrige Viskosität und eine verhältnismässig hohe Permeabilität für Wasser auf, was einerseits zur Folge hat, dass diese Sonde nur bei konstanten und unkritischen Bedingungen (konstante Temperatur, z.B. 37° C, drucklos) eingesetzt werden kann und für eine industrielle Verwendung, z.B. zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung, ungeeignet ist, und andererseits Vorkehrungen erfordert, die es ermöglichen, einer Verarmung des Gels an Neutralsalz aufgrund der hohen Permeabilität für Wasser bei längerdauerndem Betriebe entgegen zu wirken, z.B. ein mit einem Vorratsbehälter in Verbindung stehender Kanal, durch den frische Neutralsalzlösung unter Druck zugeführt werden kann.

Weiterhin ist es von Nachteil, dass derartige Messsonden bei längerdauerndem Gebrauch Alterungserscheinungen zeigen, die zu Potentialverschiebungen führen können, welche die Messgenauigkeit beeinträchtigen. Die Ueberwachung des Alterungszustandes derartiger Messsonden ist schwierig und erfordert zahlreiche und umständliche Messungen.

Ein bislang nicht gelöstes Problem bei Messsonden dieser Gattung besteht darin, dass das Referenzpotential häufig über längere Verwendungsdauer instabil ist und im Regelfall wesentlich abnimmt, was besonders dann eintritt, wenn unter Druckwechsel, unter dem Einfluss von Ultraschall oder in sehr verschmutzten Probelösungen gearbeitet wird.

- 8 -

9

3405431

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine Messsonde zu schaffen, bei der auf ein Diaphragma verzichtet werden kann, so dass eine hohe Konstanz des Referenzpotentials auch bei stark verschmutzten Probelösungen, bei Druck oder dem Einfluss von Ultraschall in den Probelösungen zu erreichen ist, die mit Drücken wesentlich oberhalb 10 bar belastbar ist und deren Alterungszustand auf einfache Weise ohne Zeitverlust festgelegt werden kann.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 1 definierte Messsonde und das im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 15 umschriebene Verfahren zu ihrer Herstellung gelöst.

Die Messsonde der angegebenen Art weist gegenüber bekannten, Messsonden zahlreiche Vorteile auf. So wird dadurch, dass das Polymer in situ im Gehäuse der Messsonde gebildet ist, erreicht, dass eine wesentlich höhere Viskosität des Polymers einstellbar ist als bei nachträglichem Einbringen des Polymers in das Gehäuse. Die hohe Viskosität des Polymers erlaubt aber den Verzicht auf die Verwendung eines Diaphragmas, z.B. eines Keramikstiftes oder einer semipermeablen Membran, zum Abschluss des Gehäuses nach aussen. Auf diese Weise werden die bei bekannten Messsonden häufig auftretenden, die Messgenauigkeit beeinträchtigenden Diaphragma-Verschmutzungen vermieden. Ausserdem wird durch die hohe Viskosität des Polymers und durch den Umstand, dass aufgrund der In-situ-Bildung des Polymers im Gehäuse dessen vollständige Ausfüllung erreicht werden kann, eine hohe Druckfestigkeit erreicht, die eine Belastung mit Drücken oberhalb 10 bar, insbesondere im Bereich bis zu 40 bar gestattet.

- 10 -

10

3405431

Ein weiterer Vorteil der Messsonde ist darin zu sehen, dass ihr Alterungszustand visuell feststellbar ist und laufend ohne zusätzliche umständliche Messungen überwacht werden kann. Diese Möglichkeit beruht auf dem Umstand, dass der Elektrolyt in Form einer Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Ueberführungszahl in einer wässrigen Lösung dieses Salzes vorliegt, wobei die feinverteilten Partikeln des Neutralsalzes eine Trübung des Polymers, in dem sie eingeschlossen sind, hervorrufen. Diese Trübung nimmt mit fortschreitender Alterung ab, da die feinverteilten Neutralsalzpartikeln laufend in Lösung gehen, bis im Endzustand eine Lösung mit wesentlich geringerer Trübung vorliegt. Zwischen dem im ursprünglichen Zustand vorliegenden ersten Bereich, in dem die feinteiligen Neutralsalzpartikeln homogen suspendiert sind, und einem zweiten Bereich, in dem die Neutralsalzpartikeln in Lösung gegangen sind kommt es zur Ausbildung einer deutlich sichtbaren Phasengrenze, deren Fortschreiten beobachtet werden kann. Aus der Lage der Phasengrenze und ihre Wanderungsgeschwindigkeit kann auf den Alterungszustand und die Geschwindigkeit der Alterung geschlossen werden.

Bevorzugte Ausgestaltungen der Messsonde sind in den Patentansprüchen 2 bis 14 umschrieben.

Besonders gute Ergebnisse hinsichtlich der Porengrösse, der Viskosität des Polymers und seiner Fähigkeit, den in Form einer Suspension vorliegenden Elektrolyten einzuschliessen und eine vorteilhafte Diffusionsrate zu gewährleisten, werden mit einem Polymer gemäss den Patentansprüchen 2 und 5 erhalten, insbesondere aber durch die Ausgestaltungen gemäss den Patentansprüchen 4 bis 6.

- 10 -
11

15.10.04

3405431

Durch den Gehalt an feinteiligen Oxyden gemäss Patentanspruch 4, insbesondere von Kieselgel in der in Patentanspruch 5 angegebenen Menge und mit der in Patentanspruch 6 angegebenen Teilchengrösse, löst sich eine besonders hohe Viskosität und Elastizität des aus Polymer und Elektrolyt gebildeten Gels erreichen.

Die feinteiligen Oxyde bewirken nicht nur eine signifikante Erhöhung der Viskosität sondern gleichzeitig eine merkliche Verbesserung der mechanischen Festigkeit. Ausserdem wirken die genannten Oxyde gleichzeitig als Adsorptionsmittel für Fremdionen.

Besonders vielseitige Einsatzmöglichkeiten der Messsonde gestatten Elektrolytzusammensetzungen entsprechend den Patentansprüchen 6 bis 9.

Durch den Gehalt an einem den Wasserdampfpartialdruck erniedrigenden Mittel gemäss Anspruch 10, wobei Glycerin besonders bevorzugt ist, wird auch bei längerer ungeschützter Lagerung der Messsonde ein Austrocknen verhindert.

Ein besonders vorteilhafter und leicht zu realisierender Aufbau der Messsonde ist in den Patentansprüchen 11 und 12 umschrieben, wobei die Messsonde sowohl gemäss Patentanspruch 13 als Bezugselektrode oder gemäss Patentanspruch 14 als Einstabmesskette ausgebildet sein kann. Im letzteren Fall können sowohl der Bezugselektrolyt als auch der Brückenelektrolyt in Form eines Gels, wie beschrieben, vorliegen.

Das im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 15 beschriebene Herstellungsverfahren ermöglicht eine einfache, mit geringem Zeit- und Kostenaufwand durchzuführende Herstellung der Messsonde. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass die

- 11 -
10

3405431

3405431

Viskosität des aus Polymer und Neutralsalzsuspension gebildeten Gels entsprechend den gestellten Anforderungen exakt eingestellt werden kann und dass ausserdem die Bildung unerwünschter Hohlräume, die bei Druckbelastung zu einer Zerstörung der Messsonde führen können, unterbunden werden kann. Ausserdem lassen sich durch geeignete Wahl der zur Bildung des Polymers erforderlichen Momomere und/oder Präpolymere die Porengrösse des Polymers und damit dessen Diffusionsverhalten einwandfrei steuern.

Bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens sind in den Patentansprüchen 16 bis 18 umschrieben, wobei der Patentanspruch 16 eine bevorzugte Elektrolytkombination und die Patentansprüche 17 und 18 bevorzugte Kombinationen von Ausgangsmaterialien zur Herstellung des Polymers beinhalten.

Die Messsonde der eingangs erwähnten Art kann zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung verwendet werden, wobei ihr Aufbau einen Einsatz bei Drücken bis zu 40 bar erlaubt. Durch die Möglichkeit, den Alterungszustand der Messsonde auf einfache Weise laufend zu überwachen, wird ausserdem eine hohe Messgenauigkeit auch bei langdauerndem Einsatz erreicht.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnungen beschrieben, dabei zeigen:

- Figur 1 eine als Bezugselektrode ausgebildete Messsonde im Längsschnitt;
- Figur 2 einen Teilabschnitt der Messsonde der Figur 1 in einem ersten Alterungszustand;

- 12 -

13

3405431

Figur 3 einen Teilabschnitt der Messsonde der Figur 1 in einem zweiten Alterungszustand;

Figur 4 eine als Einstabmesskette ausgebildete Messsonde in verkürzter Darstellung im Längsschnitt;

Figur 5 eine Messsonde mit verlängerter Diffusionsstrecke in schematischer Darstellung im Längsschnitt.

Figur 1 zeigt eine als Bezugselektrode ausgebildete Messsonde 2 mit einem Gehäuse 4 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise Glas oder Kunststoff, z.B. Polyäthylen. Das Gehäuse 4 dient zur Aufnahme eines Bezugselektrolyten 6, der über mindestens eine Öffnung 8 beim Eintauchen der Messsonde 2 in eine in der Figur nicht dargestellt Messlösung mit dieser in Kontakt gebracht werden kann. Der Bezugselektrolyt 6 liegt in Form eines, ein feinteiliges Oxyd, insbesondere Kieselgels, enthaltenden, ionendurchlässigen mikroporösen Gels mit hoher Viskosität, z.B. 10 000 cP vor, und ist vorzugsweise ein Copolymer von Acrylamid und N,N¹-Methylen-bis-acrylamid, in dessen Poren eine Suspension feinteiliger Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Ueberführungszahl in einer Lösung dieses Salzes eingeschlossen ist, wobei das Neutralsalz bevorzugt Kaliumchlorid ist. Aufgrund der suspendierten feinteiligen Neutralsalzpartikeln zeigt der gelartige Bezugselektrolyt 6 eine gleichmässige Trübung und somit ein milchiges Aussehen.

- 13 -
14

3405431

Der Bezugselektrolyt 6 umgibt ein als einseitig offene Patrone ausgebildetes Bezugselement 10, das ebenfalls im Gehäuse 4 untergebracht ist. Das Bezugselement 10 enthält eine Elektrode 12 mit bekanntem Potential, beispielsweise eine Ag/AgCl-Elektrode, die durch einen in eine KCl-Lösung als innerem Bezugselektrolyten 14 eintauchenden chlorierten Silberdraht gebildet ist. Um ein Ausfliessen des inneren Bezugselektrolyten 14 am offenen Ende 16 des Bezugselementes 10 zu verhindern, ist er in die Poren eines ionendurchlässigen mikroporösen Polymers, vorzugsweise desselben wie im Falle des Bezugselektrolyten 6, eingeschlossen. In dem dem offenen Ende 16 gegenüberliegenden Teil des Bezugselementes 10 ist ein Über eine drahtförmige Zuleitung 18, z.B. einen Platindraht, mit der Elektrode 12 verbundener Steckkontakt 20 vorgesehen, über den eine Verbindung mit im Kopfteil 22 oder ausserhalb des Gehäuses 4 angeordneten Anschlusselementen hergestellt werden kann. Ausserdem ist innerhalb des Bezugselementes 10 eine Dichtung 24, z.B. eine Glas- oder Kunststoffdichtung, vorgesehen, durch die eine Berührung des Steckkontaktes 20 mit dem inneren Bezugselektrolyten 14 verhindert wird.

- 14 -
15

3405431

Die Messsonde 2 wird bevorzugt hergestellt, indem man das Bezugselement 10 in das Gehäuse 4 einbringt, dieses evakuiert und anschliessend eine Mischung von zur Bildung Polymers bestimmten Monomeren und/oder Präpolymeren und gegebenenfalls Polymerisations- und/oder Vernetzungskatalysatoren und einer Neutralsalzsuspension, wie sie durch homogenes Verteilen feinteiliger Neutralsalzpartikeln in einer Lösung des Neutralsalzes erhalten wird, in das Gehäuse einsaugt und dort zur Polymerisation und gegebenenfalls Vernetzung bringt. Man verwendet hierzu vorzugsweise ein Gemisch aus Acrylamid und N,N^1 -Methylen-bis-Acrylamid, wobei der Anteil des N,N^1 -Methylen-bis-Acrylamids 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt, und fügt diesem Gemisch einen oder mehrere Polymerisationskatalysatoren hinzu. Für die Polymerisation auf chemischem Wege werden $(NH_4)_2S_2O_8$ und $(CH_3)_2N-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$, die vorteilhafterweise zusammen eingesetzt werden, und für die Photopolymerisation Riboflavin und $(CH_3)_2N-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$, die ebenfalls vorteilhafterweise zusammen eingesetzt werden, bevorzugt. Bei Verwendung des beschriebenen Gemisches erhält man ein Copolymer von Acrylamid und N,N^1 -Methylen-bis-Acrylamid, das eine Netzstruktur aufweist und hinsichtlich seines Diffusionsverhalten seiner Stabilität und seiner Viskosität besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweist.

Die vorteilhaften Eigenschaften des Gels werden noch weiter verbessert, wenn man ein feinteiliges Oxyd oder Oxydgemisch, z.B. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , zusetzt. Besonders geeignet ist hierfür Kieselgel, das nicht nur eine Erhöhung der Viskosität und Elastizität sondern gleichzeitig eine signifikante Verbesserung der mechanischen Festigkeit bewirkt. Ausserdem wirken die genannten Oxyde als Adsorptionsmittel für aus der Messlösung eindringende Fremdionen.

3405431

16
- 18 -

Zu dem in flüssiger Form vorliegenden Gemisch aus Monomeren und/oder Präpolymeren, Vernetzungskatalysator und Kieselgel fügt man dann die Neutralsalzsuspension, vorzugsweise eine Suspension von feinteiligen KCL-Partikeln in einer wässrigen 3-molaren Kaliumchloridlösung hinzu. Die Teilchengrösse der KCL-Partikeln beträgt vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15, mm Die Menge des Kaliumchlorids wird zweckmässigerweise so bemessen, dass der KCL-Gehalt des fertigen Polymers mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise, 100 bis 800 und insbesondere 200 bis 400, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers enthält.

Diese Mischung ergibt nach beendigter Polymerisation ein hochviskoses, mikroporöses Gel. Das Gel zeichnet sich durch eine sehr gute mechanische Festigkeit und durch eine vernachlässigbar kleine Permeabilität für Wasser aus. Letztere verhindert eine Verarmung des Gels an KCL auch bei längerdauerndem Betrieb.

Um ein Austrocknen des Gels auch bei längerer ungeschützter Lagerung zu verhindern, kann dem zur Bildung des Gels bestimmten Gemisch ein den Wasserdampfpartialdruck herabsetzendes Mittel zugesetzt werden. Hierfür eignen sich beispielsweise Glycerin, Aethylenglykol und ähnliche Verbindungen, wobei Glycerin bevorzugt ist.

Da das Gel in situ im Gehäuse 4 erzeugt wird, kann einerseits eine vollständige Ausfüllung des Gehäuses erreicht und eine Viskosität eingestellt werden, die beim nachträglichen Einfüllen des den Bezugselektrolyten 6 bildenden Gemisches nicht

3405431

- 17 -

erreicht werden könnte. Die hohe Viskosität des Bezugselektrolyten 6 bringt den Vorteil, dass auf ein Diaphragma zum Verschluss der Oeffnung 8 verzichtet werden kann. Durch die vollständige Ausfüllung des Gehäuses mit dem Bezugselektrolyten 6 wird eine hohe Druckstabilität erreicht, sodass die Messsonde mit Drücken bis zu 40 bar belastbar ist.

Die im gelartigen Bezugselektrolyten 6 suspendierten feinteiligen Neutralsalzpartikeln sind die Ursache für eine gleichmässige Trübung dieses Elektrolyten, die sich im ursprünglichen Zustand über die ganze Länge des vom Bezugselektrolyten 6 ausgefüllten Gehäuses 4 erstreckt. Diese Trübung, deren Stärke von der Konzentration und/oder der Teilchengrösse der suspendierten Neutralsalzpartikel abhängt, kann mit blossen Auge beobachtet werden.

Mit fortschreitender Alterung findet ein zunehmendes In-Lösung-Gehen der im gelartigen Bezugselektrolyten 6 suspendierten Neutralsalzpartikeln statt, wodurch allmählich eine Lösung mit wesentlich geringerer Trübung, die auf dem suspendierten Kieselgel beruht, entsteht. Dieser Vorgang wird durch ein weitgehendes Verschwinden der Trübung angezeigt, wobei in dem Teil des gelartigen Bezugselektrolyten 6, in dem alle Neutralsalzpartikeln in Lösung gegangen sind, die durch die Neutralsalzpartikeln hervorgerufene Trübung gänzlich verschwunden und nur noch die durch das Kieselgel bewirkte schwache Trübung feststellbar ist. Für die Beobachtung ist dabei insbesondere der Teilabschnitt 26 der Messsonde 2 geeignet.

- 18 -

3405431

Die Figuren 2 und 3 zeigen den Teilabschnitt 26 der in Figur 1 dargestellten Messsonde 2 in verschiedenen Alterungszuständen, wobei Figur 2 ein früheres Stadium und Figur 3 ein fortgeschrittenes Stadium der Alterung zeigt.

Aus Figur 2 geht hervor, dass der Bezugselektrolyt 6 in einem der Öffnung 8 des Gehäuses 4 benachbarten ersten Teilbereich 28 nur eine schwache, im Vergleich zur ursprünglichen wesentlich geringer Trübung aufweist. Dieser Teilbereich ist durchscheinend, woraus folgt, dass der Bezugselektrolyt 6 im Teilbereich 28 frei von suspendierten Neutralsalzpartikeln ist. Demgegenüber weist der Bezugselektrolyt 6 in einem dem Bezugselement 10 benachbarten zweiten Teilbereich 30 die ursprüngliche Trübung aufgrund der vorhandenen Neutralsalzpartikeln auf. Zwischen dem ersten Teilbereich 28 und dem zweiten Teilbereich 30 befindet sich eine deutlich sichtbare Phasengrenze 32, die ohne Schwierigkeiten visuell exakt beobachtet werden kann. In dem in dieser Figur dargestellten frühen Stadium ist der erste Teilbereich 28 klein im Vergleich zum zweiten Teilbereich 30, d.h. die Phasengrenze 32 befindet sich in der Nähe der Öffnung 8.

Figur 3 zeigt, dass in dem dort dargestellten fortgeschrittenen Stadium der Alterung die Phasengrenze 32 weit in Richtung des Bezugselementes 10 verschoben ist, so dass der von suspendierten Neutralsalzpartikeln freie erste Teilbereich 28 gross ist im Vergleich zum zweiten, suspendierten Neutralsalzpartikeln enthaltenden Teilbereich 30.

- 19 -

3405431

Da die Phasengrenze 32 deutlich sichtbar ist, kann ihre Wanderung in Richtung des Bezugselementes 10 ohne Schwierigkeiten visuell verfolgt werden. Da aus der Lage der Phasengrenze 32 auf den Alterungszustand des Bezugselektrolyten 6 in der Messsonde 2 geschlossen werden kann und der Zusammenhang zwischen Alterungszustand und einer damit verbundenen Potentialverschiebung bekannt ist, können bei Annäherung der Phasengrenze 32 an das Bezugselement 10 möglicherweise auftretende Potentialverschiebungen von einem Benutzer leicht erkannt und entsprechende Gegenmassnahmen rechtzeitig eingeleitet werden, ohne dass vorhergehende umständliche Messungen durchgeführt werden müssen. Eine zeitliche Verschiebung zwischen der Annäherung der Phasengrenze 32 an das Bezugselement 10 und dem Eintreten einer Potentialverschiebung kann von einem Benutzer jederzeit rechnerisch oder durch Versuche ermittelt werden.

Figur 4 zeigt eine als Einstabmesskette ausgebildete Messsonde 40 mit einem Gehäuse 42 aus elektrisch isolierendem Material, z.B. Glas oder Kunststoff, wie Polyäthylen. Das Gehäuse 42 weist mindestens eine Öffnung 44 auf, durch die ein in einem an die Wandung des Gehäuses 46 anschliessenden Ringraum 46 befindlicher Bezugselektrolyt 48 beim Eintauchen in eine Messlösung mit dieser in Berührung gebracht werden kann. Im Ringraum 46 ist ausserdem ein Bezugselement 50 untergebracht, dessen Aufbau demjenigen des Bezugselementes 10 in Figur 1 entspricht. Der Ringraum 46 umgibt einen Innenraum 52, in dem eine Ableitelektrode 54, z.B. ein Silber-Draht angeordnet ist. Die über eine Leitung 56, z.B. einem Platindraht, mit einem Kontaktelement 58 verbundene Ableitelektrode

- 20 -

3405431

54 ist von einem Innenpuffer 60 umgeben. Um einen Ionenaustausch zwischen dem Innenpuffer 60 mit einer Messlösung beim Eintauchen in diese zu erreichen, ist der untere Teil des Innenraumes 52 mit einer ionensensitiven Membran 62, z.B. einer Glasmembran, versehen. Ausserdem befindet sich im Innenraum 52 in der Nähe des Kontaktelementes 58 eine Dichtung 64, mit deren Hilfe verhindert werden kann, dass der Innenpuffer 60 mit dem Kontaktelement 58 und gegebenenfalls mit im Kopfteil 66 der Messsonde 40 oder ausserhalb des Gehäuses 42 angeordneten Anschlusselementen in Berührung kommt.

Die Herstellung der Messsonde 40 kann in analoger Weise wie diejenige der Messsonde 2 erfolgen. Die Funktionsweise der Messsonde 40 ist insbesondere bezüglich der Ueberwachung des Alterungszustandes derjenigen der Messsonde 2 analog.

Figur 5 zeigt eine schematische Darstellung einer Messsonde 70 mit stark verlängerter Diffusionsstrecke. Die Messsonde 70 weist ein Gehäuse 72 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise Glas oder Kunststoff, z.B. Polyäthylen, auf. Im Inneren des Gehäuses 72 ist eine als Patrone ausgebildete Bezugselektrode 74, deren Aufbau der Messsonde 2 entspricht und die ein rohrförmiges Gehäuse 76 aufweist, das dem Gehäuse 4 der Messsonde 2 entspricht, mit der Ausnahme, dass das rohrförmige Gehäuse 76 an seinem unteren Ende 78 geschlossen, d.h. keine Öffnung aufweist, und an seinem oberen Ende 80 offen ist. Im Inneren der Bezugselektrode 74 ist eine innere Bezugselektrode 82, z.B. eine Ag/AgCl-Elektrode, untergebracht, die über eine Leitung 84, z.B. einen Pt-Draht, mit im

- 21 -
20

3405431

Kopfteil 86 des Gehäuses 72 oder ausserhalb angeordneten Anschlusselementen verbunden werden kann. Die Bezugselektrode 74 ist vollständig von einem gelierten Elektrolyten 88, der das Gehäuse 72 vollständig ausfüllt, umgeben. Die Zusammensetzung des Elektrolyten 88 ist gleich derjenigen des Elektrolyten in der Bezugselektrode 74 und entspricht beispielsweise derjenigen des Bezugselektrolyten 6. Ueber eine am unteren Ende 90 des Gehäuses 72 angeordnete Oeffnung 92 kann der Elektrolyt 88 beim Eintauchen der Messsonde 70 in eine in der Figur nicht dargestellten Messlösung mit dieser in Kontakt gebracht werden.

Aus der Figur 5 ist ersichtlich, dass die Diffusionsstrecke, d.h. die Weglänge von der Oeffnung 92 bis zur inneren Bezugselektrode 82 im Vergleich zu derjenigen bei der Messsonde 2 in Figur 1 erheblich verlängert ist. Sie erstreckt sich von der Oeffnung 92 bis zum oberen Ende 80 des rohrförmigen Gehäuses 76 und von dort bis zur inneren Bezugselektrode 82. Mit fortschreitender Alterung wandert die Phasengrenze zwischen der nur schwach getrübbten Lösung, in der alle Neutralsalzpartikel gelöst sind, und der Suspension, die durch die darin suspendierten Neutralsalzpartikeln eine Trübung aufweist, zunächst von der Oeffnung 92 bis zum oberen Ende 80 des rohrförmigen Gehäuses 76 und dann innerhalb des rohrförmigen Gehäuses 76 bis zur inneren Bezugselektrode 82. Erst wenn die Phasengrenze die innere Bezugselektrode 82 erreicht hat, beginnt die Spannung der Bezugselektrode zu driften. Daraus folgt, dass diese Ausgestaltung gegenüber der in Figur 1 dargestellten eine erheblich längere Lebensdauer besitzt.

- 21 -

3405431

Beispiel

Eine erste wässrige Lösung wurde aus 40 g Acrylamid, 2,75 g Äthylen-bis-(acrylamid) und 0,23 ml N,N,N',N'-Tetramerhyl-äthylendiamin in 200 ml 3 mol/l Kaliumchloridlösung hergestellt.

Eine zweite Lösung wurde aus 0,14 g Ammoniumpersulfat in 200 ml 3 mol/l Kaliumchloridlösung hergestellt. Beide Lösungen wurden mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt, bis vollständige homogene Lösungen erhalten wurden.

Die erste Lösung wurde mit einer Wasserstrahlpumpe entgast, sodann wurde in einem ausreichend grossen Becherglas die beiden Lösungen miteinander vereinigt. Sofort wurden zu dieser Lösung 120 g festes Kaliumchlorid einer Teilchengrösse kleiner als 0,1 mm und 120 g feinteiliges Kieselgel zugesetzt. Die Gesamtmischung wurde zu einer homogenen Paste sorgfältig durchgemischt, 15 Elektroden wurden in diese Paste hineingestellt, dann wurde 3 Minuten in einem Exsikkator abgesaugt.

Danach wurde der Exsikkator langsam belüftet, wobei die Paste in die Elektroden hineingesaugt wurde. Die Elektroden blieben bis zum Auspolymerisieren im Becherglas stehen und waren dann fertig zur Weiterbearbeitung. Die Topfzeit des Polymers betrug ca. 20 Minuten.

So hergestellte Elektroden wurden mit entsprechend hergestellten Elektroden verglichen, bei denen dem Polymer kein Kieselgel und kein festes KCl, zugesetzt worden war.

- 22 -

15.08.04

3405431

1. Druckwechselbeständigkeit

Durch eine pneumatische Impulsschaltung wurden die Elektroden abwechselnd 15 Minuten unter einem Druck von etwa 6 bar gesetzt und 15 Minuten entspannt. Der Versuch wurde bei Umgebungstemperatur mit 400 Zyklen durchgeführt. Die Elektroden tauchten in eine Mischung aus Bohremulsion und Redoxpuffer im Verhältnis 1 : 1 ein. Dieser Mischung waren 10 % Kaliumdichromat zugegeben worden. Dieses tatsächlichen Verhältnissen in der Industrie entsprechende Gemisch ist jedem Bezugssystem sehr abträglich.

Die Bezugsspannung wurde vor und nach dem Versuch in verschiedenen Pufferlösungen sowie in einer Lösung von 3 Mol KCl je Liter gegen eine Hg/Hg₂Cl₂-Bezugselektrode gemessen.

	<u>Elektrode ohne Kieselgel + KCl</u>		<u>Elektrode mit Kieselgel + KCl</u>	
	<u>Vor (mV)</u>	<u>Nach (mV)</u>	<u>Vor (mV)</u>	<u>Nach (mV)</u>
pH 4,01	-33,9	-21,5	-42,5	-41,7
pH 7,00	-33,1	-22,1	-40,9	-41,6
pH 9,21	-33,2	-24,1	-42,0	-43,3
KCl	-33,1	-16,9	-41,5	-40,4

Es ist ersichtlich, dass die Elektrode mit Kieselgel und KCl im organischen Polymer während der Versuchsdauer eine nahezu konstante Bezugsspannung besass, während bei der Vergleichselektrode die Bezugsspannung erheblich abgesunken war.

24
- 25 -

3405431

2. Beständigkeit gegen Ultraschalleinfluss

In diesem Versuch wurden die gleichen Vergleichselektroden verwendet. Diese tauchten in Wasser ein und wurden kontinuierlich Ultraschall ausgesetzt. Der Versuch wurde wiederum bei Umgebungstemperatur, und zwar während zwei Monaten, durchgeführt. Als Medium wurde Trinkwasser verwendet. Die Bezugsspannung wurde vor und nach dem Versuch in verschiedenen Pufferlösungen sowie einer wässrigen Lösung von 3 Mol KCl je Liter gemessen.

Pufferlösung

Bezugsspannung

	<u>Elektrode ohne Kieselgel + KCl</u>		<u>Elektrode mit Kieselgel + KCl</u>	
	<u>Vor (mV)</u>	<u>Nach (mV)</u>	<u>Vor (mV)</u>	<u>Nach (mV)</u>
pH 4,01	-34,8	-20,9	-41,9	-41,0
pH 7,00	-34,2	-20,0	-41,1	-40,3
pH 9,21	-33,9	-18,5	-42,5	-41,2
KCl	-34,1	-19,5	-41,1	-40,7

Wiederum ist ersichtlich, dass unter der Einwirkung von Ultraschall bei der Vergleichselektrode die Bezugsspannung in der Versuchszeit von zwei Monaten stark abnahm, während die Bezugsspannung bei der erfindungsgemässen Elektrode nahezu konstant blieb.

25
- 24 -

3405431

3. Beständigkeit gegen stark verschmutzte Lösungen

In einem weiteren Versuch wurde als Medium ein Abwasser aus der Papierindustrie mit geringen Sulfidkonzentrationen (mit Wasser 1 : 1 verdünnt) verwendet. Die Elektroden tauchten in das Medium ein und wurden kontinuierlich Ultraschall ausgesetzt. Die Versuchsdauer betrug zwei Monate. Die Versuchstemperatur lag bei Umgebungstemperatur.

Pufferlösung

Bezugsspannung

	<u>Elektrode ohne Kieselgel + KCl</u>		<u>Elektrode mit Kieselgel + KCl</u>	
	<u>Vor (mV)</u>	<u>Nach (mV)</u>	<u>Vor (mV)</u>	<u>Nach (mV)</u>
pH 4,01	-32,9	-39,3	-41,7	-40,8
pH 7,00	-32,2	-37,4	-41,1	-40,5
pH 9,21	-31,5	-44,0	-42,0	-41,0
KCl	-31,5	-10,4	-41,0	-41,9

Es ist ersichtlich, dass bei diesen Versuchsbedingungen die Bezugsspannung bei der Vergleichselektrode stark schwankte und teils zunahm, teils abnahm. Dieser Sachverhalt ist ein typisches Merkmal für einen verschmutzten Uebergang zwischen Bezugselektrolyt und Messlösung. Bei der erfindungsgemässen Elektrode dagegen blieb die Bezugsspannung wieder nahezu konstant.

26
- 25 -

3405431

Bezugszeichenliste

2	Messsonde (als Bezugselektrode ausgebildet)
4	Gehäuse
6	Bezugselektrolyt
8	Oeffnung
10	Bezugselement
12	Elektrode
14	inn. Bezugselektrolyt
16	offenes Ende des Bezugselementes
18	drahtförmige Leitung, z.B. Platindraht
20	Steckkontakt
22	Kopfteil
24	Dichtung
26	Teilabschnitt
28	erster Teilbereich (Oeffnung & benachbart)
30	zweiter Teilbereich (Bezugselement 10 benachbart)
32	Phasengrenze
40	Messsonde (als Einstabmesskette ausgebildet)
42	Gehäuse
44	Oeffnung
46	Ringraum
48	Brückenelektrolyt
50	Bezugselement
52	Innenraum
54	Ableitelektrode
56	Leitung, z.B. Pt-Draht
58	Kontaktelement
60	Innenpuffer
62	Ionensensitive Membran
64	Dichtung

27
- 26 -

3405431

70	Messsonde
72	Gehäuse
74	Bezugselektrode
76	rohrförmiges Gehäuse
78	unteres Ende des Gehäuses 76
80	oberes Ende des Gehäuses 76
82	innere Bezugselektrode
84	Leitung
86	Kopfteil des Gehäuses 72
88	gelierter Elektrolyt
90	unteres Ende des Gehäuses 72
92	Öffnung

28

3405431

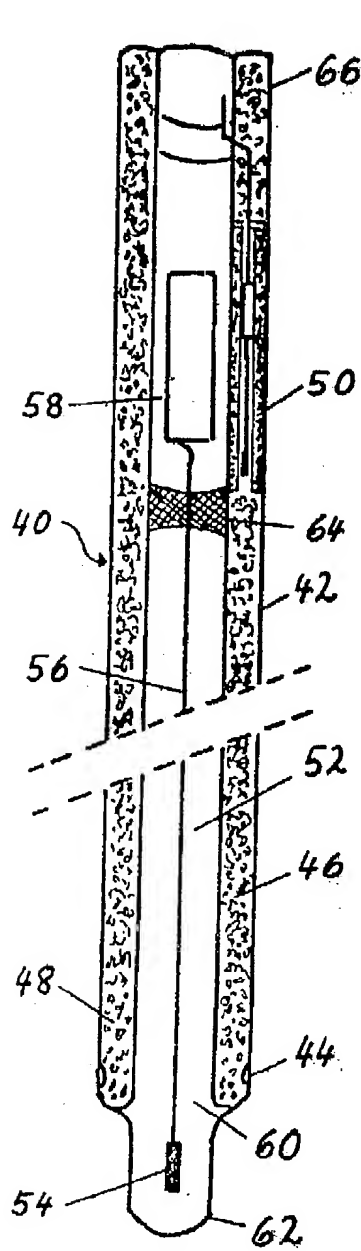


FIG. 4

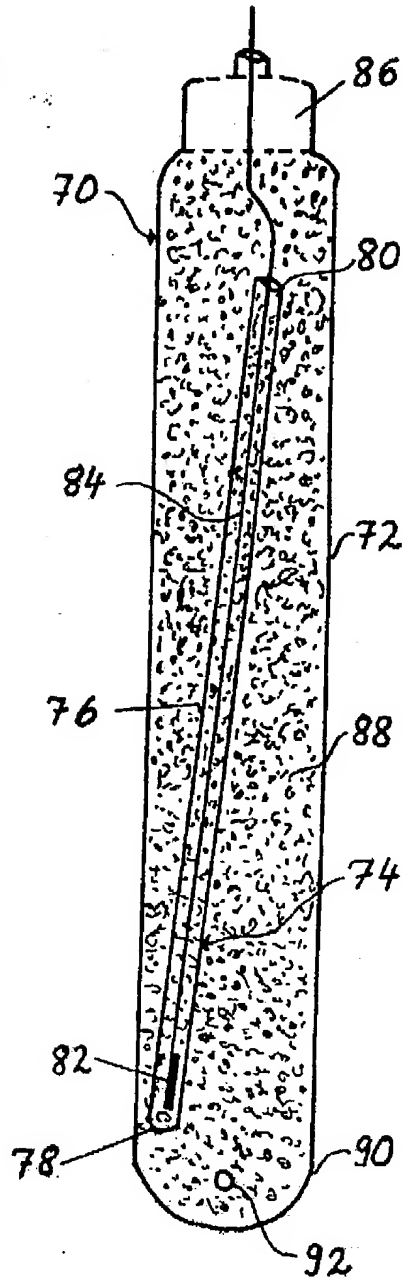


FIG. 5

Nummer: 34 05 431
 Int. Cl. 3: G 01 N 27/50
 Anmeldetag: 15. Februar 1984
 Offenlegungstag: 28. März 1985

- 29 -

3405431

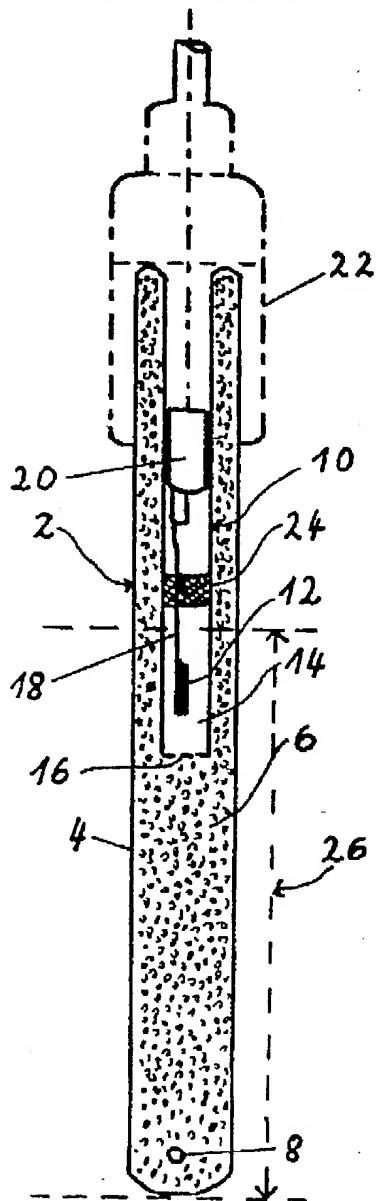


FIG. 1

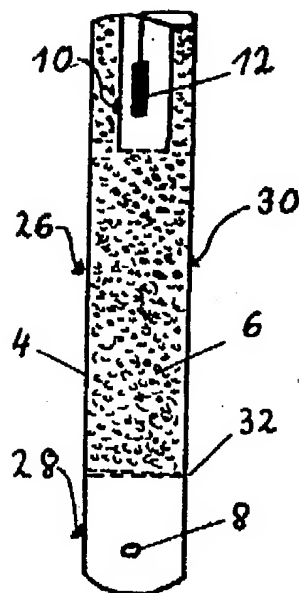


FIG. 2

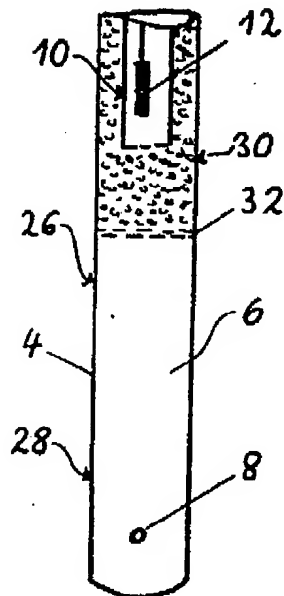


FIG. 3

① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 3405431 C2

⑥ Int. Cl. 4:
G 01 N 27/50
C 12 M 1/36

⑦ Aktenzeichen: P 34 05 431.6-62
⑧ Anmeldetag: 15. 2. 84
⑨ Offenlegungstag: 28. 3. 85
⑫ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 28. 11. 87

DE 3405431 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑬ Unionspriorität: ⑬ ⑭ ⑮
07.09.83 CH 4889-83

⑰ Patentinhaber:
Proton AG, Zug, CH

⑲ Vertreter:
Henkel, G., Dr.phil.; Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänzle, W.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑲ Erfinder:
Brinkmann, Heinz-Jürgen, 6000 Frankfurt, DE;
Bühler, Hans, Dr., Mettmensstetten, CH; Lohrum,
Albert, 8000 Frankfurt, DE

⑳ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 24 12 577
DE-OS 31 00 302
DE-OS 30 40 269
DE-OS 24 36 261
DE-OS 23 49 299
US 41 28 456

DE-Buch: Karl Cammann, Springer Verlag, Berlin
Heidelberg New York: Das Arbeiten mit
innenselektiven Elektroden, Zweite, überarbeitete
und erweiterte Aufl., 1977, Kap. 3.3.2-3.3.5;

㉑ Meßsonde zu potentiometrischer Messung von Ionenkonzentrationen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung

DE 3405431 C2

BUNDESDRUCKEREI 10. 87 708 148/286

70

ZEICHNUNGEN BLATT 1

Nummer: 34 05 431
Int. Cl. 4: G 01 N 27/50
Veröffentlichungstag: 26. November 1987

Fig. 1

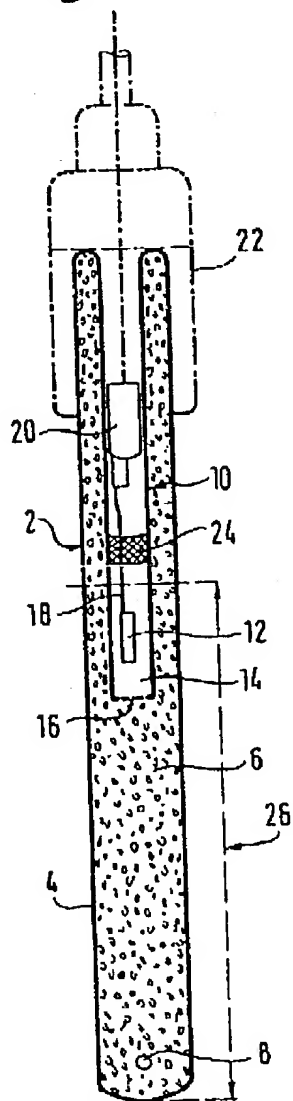


Fig. 2

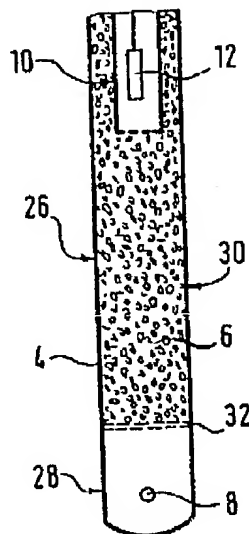
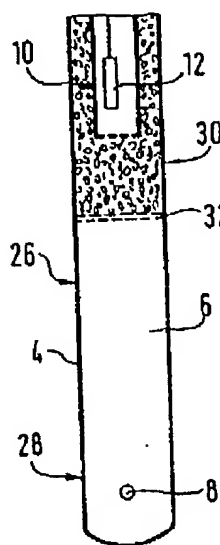


Fig. 3



PS 34 05 431

1

Patentsprüche

1. Meßsonde zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen mit einem Gehäuse aus elektrisch isolierendem Material, wobei das Gehäuse mindestens einen Hohlraum zur Aufnahme eines Bezugselementes und eines Elektrolyten und mindestens eine Öffnung aufweist, durch die der Elektrolyt mit einer außerhalb des Gehäuses befindlichen Meßlösung in Kontakt gebracht werden kann, und einem ionendurchlässigen, mikroporösen, hochviskosen und mechanisch stabilen Polymer, das den vom Gehäuse umschlossenen Hohlraum ausfüllt, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt (6, 48) eine Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überführungszahl in einer wäßrigen Lösung des Neutralsalzes ist, wobei das Polymer und die Neutralsalzsuspension zusammen ein Gel bilden, das eine Trübung durch die Neutralsalzpartikel aufweist, und daß das Polymer ein feinteiliges Oxyd enthält und mit Drücken > 10 bar belastbar ist.
2. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Neutralsalz Kaliumchlorid ist.
3. Meßsonde nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt (6, 48) eine Suspension von feinteiligen Kaliumchloridpartikeln in einer wäßrigen oder teilwäßrigen Kaliumchloridlösung ist, wobei die Menge des suspendierten Kaliumchlorids mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 800, insbesondere 200 bis 400, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers, beträgt.
4. Meßsonde nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kaliumchlorid eine Teilchengröße von 0,1 bis 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15, mm, aufweist.
5. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das feinteilige Oxyd SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , vorzugsweise Kieselgel, ist.
6. Meßsonde nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Kieselgel in einer Menge von 30 bis 1000, vorzugsweise 100 bis 400, insbesondere 200 bis 300, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers, enthält.
7. Meßsonde nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Kieselgel eine Teilchengröße im Bereich von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15, mm, aufweist.
8. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein den Wasserdampfpartialdruck erniedrigendes Mittel, vorzugsweise Glycerin oder Äthylenglykol, enthält.
9. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem aus Polymer Neutralsalzsuspension gebildeten Gel ein als Patrone ausgebildetes Bezugselement (10) mit einer Elektrode (12) und einem inneren Bezugselektrolyten (14) untergebracht ist.
10. Meßsonde nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Bezugselement (10) als einseitige offene Patrone mit einem offenen Ende (16) ausgebildet ist und der innere Bezugselektrolyt (14) im Gemisch mit dem gleichen Polymer, wie es Bestandteil des Gels ist, vorliegt.
11. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bezugselektrode (2) ausgebildet ist.

2

12. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Einstabmeßkette (40) ausgebildet ist.

13. Verfahren zur Herstellung der Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung eines Neutralsalzes herstellt, diese mit feinteiligen Neutralsalzpartikeln versetzt, die so erhaltene Suspension mit mindestens einem zur Bildung des Polymers erforderlichen Monomer oder Präpolymer vermischt, dem Monomer bzw. Präpolymer ein feinteiliges Oxyd zusetzt, das so erhaltene, in flüssiger Form vorliegende Gemisch in das Gehäuse einbringt und dort bis zum Erreichen einer vorgegebenen Viskosität in an sich bekannter Weise polymerisiert, wobei man für eine homogene Verteilung der Neutralsalzpartikeln in dem bei der Polymerisation gebildeten Gel sorgt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Neutralsalz Kaliumchlorid verwendet und dieses in eine Suspension überführt, indem man festes Kaliumchlorid in einer 3-molaren Kaliumchloridlösung suspendiert.

15. Verwendung der Meßsonde nach Anspruch 1 zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung.

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Meßsonde bei Drücken bis zu 40 bar einsetzt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Meßsonde zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen gemäß Oberbegriff des Anspruches 1, ein Verfahren zu ihrer Herstellung gemäß Oberbegriff des Anspruches 13 und die Verwendung der Meßsonde zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung.

Es sind zahlreiche Meßsonden zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen bzw. Ionenaktivitäten in vielfältiger Ausgestaltung bekannt. Diese sind allgemein mit einem Diaphragma, z. B. einem porösen Keramikstift, ausgestattet, über das ein in der Meßsonde enthaltener, allgemein in flüssiger Form vorliegender Bezugs- und/oder Brückenelektrolyt mit einer Meßlösung in Kontakt gebracht werden kann. Werden derartige Meßsonden insbesondere für die Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung bei mikrobiologischen Verfahren eingesetzt, so können dort auftretende Verschmutzungen des Diaphragmas zu einer Verfälschung der Meßergebnisse führen und große Meßfehler von bis zu 60 mV ergeben. Es ist bekannt, daß die Mehrzahl der falschen Ergebnisse auf diesem Umstand beruht.

Außerdem sind Meßsonden bekannt, die einen gelartigen Elektrolyten enthalten. Da dieser bei den bekannten Meßsonden bereits in gelierter Form in das Sondengehäuse eingebracht wird, sind Hohlräume innerhalb des Gehäuses unvermeidlich, so daß diese Meßsonden allgemein nur mit Drücken bis zu 10 bar belastbar sind.

Aus der DE-OS 31 00 302 ist weiterhin eine zur Analyse von Mikromengen biologischer Flüssigkeiten geeignete Meßsonde bekannt, bei der die zur Probe führende Gehäuseöffnung mit einem eine wäßrige Neutralsalzlösung enthaltenden Gel verschlossen ist, wobei der von dem Gehäuse umschlossene Hohlraum von dieser Salzlösung und/oder dem Gel ganz oder teilweise ausgefüllt ist. Das dabei verwendete Gel weist eine verhältnismäßig niedrige Viskosität und eine verhältnismäßig

PS 34 05 431

3

hohe Permeabilität für Wasser auf, was einerseits zur Folge hat, daß diese Sonde nur bei konstanten und unkritischen Bedingungen (konstante Temperatur, z. B. 37°C, drucklos) eingesetzt werden kann und für eine industrielle Verwendung, z. B. zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung, ungeeignet ist, und andererseits Vorkehrungen erfordert, die es ermöglichen, einer Verarmung des Gels an Neutralsalz aufgrund der hohen Permeabilität für Wasser bei längerem Betrieb entgegenzuwirken, z. B. ein mit einem Vorratsbehälter in Verbindung stehender Kanal, durch den frische Neutralsalzlösung unter Druck zugeführt werden kann.

Weiterhin ist es von Nachteil, daß derartige Meßsonden bei längerem Gebrauch Alterungserscheinungen zeigen, die zu Potentialverschiebungen führen können, welche die Meßgenauigkeit beeinträchtigen. Die Überwachung des Alterungszustandes derartiger Meßsonden ist schwierig und erfordert zahlreiche und umständliche Messungen.

Ein bislang nicht gelöstes Problem bei Meßsonden dieser Gattung besteht darin, daß das Referenzpotential häufig über längere Verwendungsdauer instabil ist und im Regelfall wesentlich abnimmt, was besonders dann eintritt, wenn unter Druckwechsel, unter dem Einfluß von Ultraschall oder in sehr verschmutzten Probelösungen gearbeitet wird.

In der DE-OS 24 36 261 ist ein elektrochemischer Gasdetektor zur Messung von Gasspuren in einem Gasgemisch beschrieben. Bei diesem Gasdetektor wird der zu messende Gasstrom an einer von zwei Elektroden einer Meßzelle vorbeigeführt. Beide Elektroden stehen mit einem organischen Elektrolyten in Kontakt. Die zu messende Gaskomponente verändert das elektrochemische Gleichgewicht an der Elektrode, an der der Gasstrom vorbeigeführt wird. Zwischen den beiden Elektroden wird in einem äußeren Schließungskreis ein meßbarer elektrischer Strom erzeugt, wenn eine solche Veränderung des elektrochemischen Gleichgewichts an der einen Elektrode auftritt. Wesentlich an diesem bekannten elektrochemischen Gasdetektor ist dabei, daß der organische Elektrolyt aus einem wasserfreien organischen Gel besteht. Die Gelbildung kann durch Einwirkung eines wasserfreien organischen Lösungsmittels auf ein synthetisches Polymer vorgenommen werden. Für das Polymer und das Lösungsmittel können beide homöopolare organische Moleküle verwendet werden. Auch kann das Gel zur Einstellung der gewünschten elektrischen Leitfähigkeit mit einem Salz dotiert werden, das in dem organischen Lösungsmittel für das Polymer dissoziiert.

Die Wirkungsweise des aus der DE-OS 24 36 261 bekannten Gasdetektors beruht also auf der Messung von Leitfähigkeitsänderungen, die durch die Reaktion der zu messenden Gasspuren des Gasgemisches an der einen der beiden Elektroden hervorgerufen werden, so daß eine amperometrische Messung vorliegt.

Das Gel kann bei diesem bekannten Gasdetektor mit einem Salz dotiert sein, wobei nur eine minimale Salzmenge eingesetzt wird, die zwischen 0,1 und 0,5% beträgt. Außerdem ist das Salz in dem organischen Lösungsmittel für das Polymer dissoziiert. Mit der Dotierung des Gels mit Salz wird also keine Trübung des Gels hervorgerufen.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine potentiometrische Messungen ermöglichende Meßsonde zu schaffen, die auch bei stark verschmutzten Probelösungen und Drücken oberhalb 10 bar genaue Meßergebnisse zu liefern vermag; außerdem soll ein Verfahren

4

zur Herstellung dieser Meßsonde angegeben werden.

Diese Aufgabe wird bei einer Meßsonde nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 erfindungsgemäß durch die in dessen kennzeichnenden Teil enthaltenen Merkmale gelöst. Ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung der Meßsonde ergibt sich aus dem Patentanspruch 13.

Die Erfindung ermöglicht eine Meßsonde, bei der auf ein Diaphragma verzichtet werden kann, so daß eine hohe Konstanz des Referenzpotentials auch bei stark verschmutzten Probelösungen, bei Druck oder dem Einfluß von Ultraschall in den Probelösungen zu erreichen ist, die mit Drücken wesentlich oberhalb 10 bar belastbar ist und deren Alterungszustand auf einfache Weise ohne Zeitverlust festgelegt werden kann.

Die Meßsonde der angegebenen Art weist gegenüber bekannten Meßsonden zahlreiche Vorteile auf. So wird dadurch, daß das Polymer in situ im Gehäuse der Meßsonde gebildet ist, erreicht, daß eine wesentlich höhere Viskosität des Polymers einstellbar ist als bei nachträglichem Einbringen des Polymers in das Gehäuse. Die hohe Viskosität des Polymers erlaubt aber den Verzicht auf die Verwendung eines Diaphragmas, z. B. eines Keramikstübes oder einer semipermeablen Membran, zum Abschluß des Gehäuses nach außen. Auf diese Weise werden die bei bekannten Meßsonden auftretenden, die Meßgenauigkeit beeinträchtigenden Diaphragma-Verschmutzungen vermieden. Außerdem wird durch die hohe Viskosität des Polymers und durch den Umstand, daß aufgrund der In-situ-Bildung des Polymers im Gehäuse dessen vollständige Ausfüllung erreicht werden kann, eine hohe Druckfestigkeit erreicht, die eine Belastung mit Drücken oberhalb 10 bar, insbesondere im Bereich bis zu 40 bar gestattet.

Ein weiterer Vorteil der Meßsonde ist darin zu sehen, daß ihr Alterungszustand visuell feststellbar ist und laufend ohne zusätzliche umständliche Messungen überwacht werden kann. Diese Möglichkeit beruht auf dem Umstand, daß der Elektrolyt in Form einer Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überföhrungszahl in einer wäßrigen Lösung dieses Salzes vorliegt, wobei die feinverteilten Partikel des Neutralsalzes eine Trübung des Polymers, in dem sie eingeschlossen sind, hervorrufen. Diese Trübung nimmt mit fortschreitender Alterung ab, da die feinverteilten Neutralsalzpateikeln laufend in Lösung gehen, bis im Endzustand eine Lösung mit wesentlich geringerer Trübung vorliegt. Zwischen dem im ursprünglichen Zustand vorliegenden ersten Bereich, in dem die feinteiligen Neutralsalzpateikeln homogen suspendiert sind, und einem zweiten Bereich, in dem die Neutralsalzpateikeln in Lösung gegangen sind, kommt es zur Ausbildung einer deutlich sichtbaren Phasengrenze, deren Fortschreiten beobachtet werden kann. Aus der Lage der Phasengrenze und ihre Wanderungsgeschwindigkeit kann auf den Alterungszustand und die Geschwindigkeit der Alterung geschlossen werden.

Bevorzugte Ausgestaltungen der Meßsonde sind in den Patentansprüchen 2 bis 12 umschrieben.

Besonders gute Ergebnisse hinsichtlich der Porengröße, der Viskosität des Polymers und seiner Fähigkeit, den in Form einer Suspension vorliegenden Elektrolyten einzuschließen und eine vorteilhafte Diffusionsrate zu gewährleisten, werden mit einem Polymer gemäß dem Patentanspruch 5 erhalten, insbesondere aber durch die Ausgestaltungen gemäß den Patentansprüchen 5 bis 7.

Durch den Gehalt an feinteiligen Oxyden gemäß Pa-

PS 34 05 431

5

tentanspruch 5, insbesondere von Kieselgel in der in Patentanspruch 6 angegebenen Menge und mit der in Patentanspruch 7 angegebenen Teilchengröße, läßt sich eine besonders hohe Viskosität und Elastizität des aus Polymer und Elektrolyt gebildeten Gels erreichen.

Die feinteiligen Oxyde bewirken nicht nur eine signifikante Erhöhung der Viskosität, sondern gleichzeitig eine merkliche Verbesserung der mechanischen Festigkeit. Außerdem wirken die genannten Oxyde gleichzeitig als Adsorptionsmittel für Fremdionen.

Besonders vielseitige Einsatzmöglichkeiten der Meßsonde gestatten Elektrolytzusammensetzungen entsprechend den Patentansprüchen 2 bis 4 und 6.

Durch den Gehalt an einem den Wasserdampfpartialdruck erniedrigenden Mittel gemäß Anspruch 8, wobei Glycerin besonders bevorzugt ist, wird auch bei längerer ungeschützter Lagerung der Meßsonde ein Austrocknen verhindert.

Ein besonders vorteilhafter und leicht zu realisierender Aufbau der Meßsonde ist in den Patentansprüchen 9 und 10 umschrieben, wobei die Meßsonde sowohl gemäß Patentanspruch 11 als Bezugselektrode oder gemäß Patentanspruch 12 als Einstabmeßkette ausgebildet sein kann. Im letzteren Fall können sowohl der Bezugselektrolyt als auch der Brückenelektrolyt in Form eines Gels, wie beschrieben, vorliegen.

Das im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 13 beschriebene Herstellungsverfahren ermöglicht eine einfache, mit geringem Zeit- und Kostenaufwand durchzuführende Herstellung der Meßsonde. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß die Viskosität des aus Polymer und Neutralsalzsuspension gebildeten Gels entsprechend den gestellten Anforderungen exakt eingestellt werden kann und daß außerdem die Bildung unerwünschter Hohlräume, die bei Druckbelastung zu einer Zerstörung der Meßsonde führen können, unterbunden werden kann. Außerdem lassen sich durch geeignete Wahl der zur Bildung des Polymers erforderlichen Monomere und/oder Präpolymere die Porengröße des Polymers und damit dessen Diffusionsverhalten einwandfrei steuern.

Eine bevorzugte Ausführungsform dieses Verfahrens ist im Patentanspruch 14 umschrieben, der eine bevorzugte Elektrolytkombination beinhaltet.

Die Meßsonde der eingangs erwähnten Art kann zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung verwendet werden, wobei ihr Aufbau einen Einsatz bei Drücken bis zu 40 bar erlaubt. Durch die Möglichkeit, den Alterungszustand der Meßsonde auf einfache Weise laufend zu überwachen, wird außerdem eine hohe Meßgenauigkeit auch bei langdauerndem Einsatz erreicht.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnungen beschrieben, dabei zeigt Fig. 1 eine als Bezugselektrode ausgebildete Meßsonde im Längsschnitt,

Fig. 2 einen Teilabschnitt der Meßsonde der Fig. 1 in einem ersten Alterungszustand,

Fig. 3 einen Teilabschnitt der Meßsonde der Fig. 1 in einem zweiten Alterungszustand,

Fig. 4 eine als Einstabmeßkette ausgebildete Meßsonde in verkürzter Darstellung im Längsschnitt,

Fig. 5 eine Meßsonde mit verlängerter Diffusionsstrecke in schematischer Darstellung im Längsschnitt.

Fig. 1 zeigt eine als Bezugselektrode ausgebildete Meßsonde 2 mit einem Gehäuse 4 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise Glas oder Kunststoff, z. B. Polyäthylen. Das Gehäuse 4 dient zur Aufnahme

6

eines Bezugselektrolyten 6, der über mindestens eine Öffnung 8 beim Eintauchen der Meßsonde 2 in eine in der Figur nicht dargestellte Meßlösung mit dieser in Kontakt gebracht werden kann. Der Bezugselektrolyt 6 liegt in Form eines, ein feinteiliges Oxyd, insbesondere Kieselgel, enthaltenden, ionendurchlässigen mikroporösen Gels mit hoher Viskosität, z. B. 10 000 cP, vor, und ist vorzugsweise ein Copolymer von Acrylamid und N,N'-Methylen-bis-acrylamid, in dessen Poren eine Suspension feinteiliger Partikel eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überführungszahl in einer Lösung dieses Salzes eingeschlossen ist, wobei das Neutralsalz bevorzugt Kaliumchlorid ist. Aufgrund der suspendierten feinteiligen Neutralsalzkpartikeln zeigt der gelartige Bezugselektrolyt 6 eine gleichmäßige Trübung und somit ein milchiges Aussehen.

Der Bezugselektrolyt 6 umgibt ein als einseitig offene Patrone ausgebildetes Bezugselement 10, das ebenfalls im Gehäuse 4 untergebracht ist. Das Bezugselement 10 enthält eine Elektrode 12 mit bekanntem Potential, beispielsweise eine Ag/AgCl-Elektrode, die durch einen in eine KCl-Lösung als innerem Bezugselektrolyten 14 eintauchenden chlorierten Silberdraht gebildet ist. Um ein Ausfließen des inneren Bezugselektrolyten 14 am offenen Ende 16 des Bezugselementes 10 zu verhindern, ist er in die Poren eines ionendurchlässigen mikroporösen Polymers, vorzugsweise desselben wie im Falle des Bezugselektrolyten 6, eingeschlossen. In dem dem offenen Ende 16 gegenüberliegenden Teil des Bezugselementes 10 ist ein über eine drahtförmige Zuleitung 18, z. B. einen Platindraht, mit der Elektrode 12 verbundener Steckkontakt 20 vorgesehen, über den eine Verbindung mit im Kopfteil 22 oder außerhalb des Gehäuses 4 angeordneten Anschlußelementen hergestellt werden kann. Außerdem ist innerhalb des Bezugselementes 10 eine Dichtung 24, z. B. eine Glas- oder Kunststoffdichtung, vorgesehen, durch die eine Berührung des Steckkontaktes 20 mit dem inneren Bezugselektrolyten 14 verhindert wird.

Die Meßsonde 2 wird bevorzugt hergestellt, indem man das Bezugselement 10 in das Gehäuse 4 einbringt, dieses evakuiert und anschließend eine Mischung von zur Bildung Polymers bestimmten Monomeren und/oder Präpolymeren und gegebenenfalls Polymerisations- und/oder Vernetzungskatalysatoren und einer Neutralsalzsuspension, wie sie durch homogenes Verteilen feinteiliger Neutralsalzkpartikeln in einer Lösung des Neutralsalzes erhalten wird, in das Gehäuse einsaugt und dort zur Polymerisation und gegebenenfalls Vernetzung bringt. Man verwendet hierzu vorzugsweise ein Gemisch aus Acrylamid und N,N'-Methylen-bis-Acrylamid, wobei der Anteil des N,N'-Methylen-bis-Acrylamids 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt, und fügt diesem Gemisch einen oder mehrere Polymerisationskatalysatoren hinzu. Für die Polymerisation auf chemischem Wege werden $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, die vorteilhafterweise zusammen eingesetzt werden, und für die Photopolymerisation Riboflavin und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, die ebenfalls vorteilhafterweise zusammen eingesetzt werden, bevorzugt. Bei Verwendung des beschriebenen Gemisches erhält man ein Copolymer von Acrylamid und N,N'-Methylen-bis-Acrylamid, das eine Netzstruktur aufweist und hinsichtlich seines Diffusionsverhaltens seiner Stabilität und seiner Viskosität besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweist.

Die vorteilhaften Eigenschaften des Gels werden

PS 34 05 431

7

noch weiter verbessert, wenn man ein feinteiliges Oxyd oder Oxydgemisch, z. B. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , zusetzt. Besonders geeignet ist hierfür Kieselgel, das nicht nur eine Erhöhung des Viskosität und Elastizität, sondern gleichzeitig eine signifikante Verbesserung der mechanischen Festigkeit bewirkt. Außerdem wirken die genannten Oxyde als Adsorptionsmittel für aus der Meßlösung eindringende Fremdionen.

Zu dem in flüssiger Form vorliegenden Gemisch aus Monomeren und/oder Präpolymeren, Vernetzungskatalysator und Kieselgel fügt man dann die Neutralsalzsuspension, vorzugsweise eine Suspension von feinteiligen KCl-Partikeln in einer wäßrigen 3-molaren Kalliumchloridlösung hinzu. Die Teilchengröße der KCl-Partikeln beträgt vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15 mm. Die Menge des Kalliumchlorids wird zweckmäßigerweise so bemessen, daß der KCl-Gehalt des fertigen Polymers mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 800 und insbesondere 200 bis 400 Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers enthält.

Diese Mischung ergibt nach beendeter Polymerisation ein hochviskoses, mikroporöses Gel. Das Gel zeichnet sich durch eine sehr gute mechanische Festigkeit und durch eine vernachlässigbar kleine Permeabilität für Wasser aus. Letztere verhindert eine Verarmung des Gels an KCl auch bei längerem Betrieb.

Um ein Austrocknen des Gels auch bei längerer ungeschützter Lagerung zu verhindern, kann dem zur Bildung des Gels bestimmten Gemisch ein den Wasserdampfpartialdruck herabsetzendes Mittel zugesetzt werden. Hierfür eignen sich beispielsweise Glycerin, Äthylenglykol und ähnliche Verbindungen, wobei Glycerin bevorzugt ist.

Da das Gel in situ im Gehäuse 4 erzeugt wird, kann einerseits eine vollständige Ausfüllung des Gehäuses erreicht und eine Viskosität eingestellt werden, die beim nachträglichen Einfüllen des den Bezugselektrolyten 6 bildenden Gemisches nicht erreicht werden könnte. Die hohe Viskosität des Bezugselektrolyten 6 bringt den Vorteil, daß auf ein Diaphragma zum Verschluss der Öffnung 8 verzichtet werden kann. Durch die vollständige Ausfüllung des Gehäuses mit dem Bezugselektrolyten 6 wird eine hohe Druckstabilität erreicht, so daß die Meßsonde mit Drücken bis zu 40 bar belastbar ist.

Die im gelartigen Bezugselektrolyten 6 suspendierten feinteiligen Neutralsalzpartikeln sind die Ursache für eine gleichmäßige Trübung dieses Elektrolyten, die sich im ursprünglichen Zustand über die ganze Länge des vom Bezugselektrolyten 6 ausgefüllten Gehäuses 4 erstreckt. Diese Trübung, deren Stärke von der Konzentration und/oder der Teilchengröße der suspendierten Neutralsalzpartikel abhängt, kann mit bloßem Auge beobachtet werden.

Mit fortschreitender Alterung findet ein zunehmendes "In-Lösung-Gehen" der im gelartigen Bezugselektrolyten 6 suspendierten Neutralsalzpartikeln statt, wodurch allmählich eine Lösung mit wesentlich geringerer Trübung, die auf dem suspendierten Kieselgel beruht, entsteht. Dieser Vorgang wird durch ein weitgehendes Verschwinden der Trübung angezeigt, wobei in dem Teil des gelartigen Bezugselektrolyten 6, in dem alle Neutralsalzpartikeln in Lösung gegangen sind, die durch die Neutralsalzpartikeln hervorgerufene Trübung gänzlich verschwunden und nur noch die durch das Kieselgel bewirkte schwache Trübung feststellbar ist. Für die Beobachtung ist dabei insbesondere der Teilabschnitt 26 der Meßsonde 2 geeignet.

8

Die Fig. 2 und 3 zeigen den Teilabschnitt 26 der in Fig. 1 dargestellten Meßsonde 2 in verschiedenen Alterungszuständen, wobei Fig. 2 ein früheres Stadium und Fig. 3 ein fortgeschrittenes Stadium der Alterung zeigt.

Aus Fig. 2 geht hervor, daß der Bezugselektrolyt 6 in einem der Öffnung 8 des Gehäuses 4 benachbarten ersten Teilbereich 28 nur eine schwache, im Vergleich zur ursprünglichen wesentlich geringere Trübung aufweist. Dieser Teilbereich ist durchscheinend, woraus folgt, daß der Bezugselektrolyt 6 im Teilbereich 28 frei von suspendierten Neutralsalzpartikeln ist. Demgegenüber weist der Bezugselektrolyt 6 in einem dem Bezugselement 10 benachbarten zweiten Teilbereich 30 die ursprüngliche Trübung aufgrund der vorhandenen Neutralsalzpartikeln auf. Zwischen dem ersten Teilbereich 28 und dem zweiten Teilbereich 30 befindet sich eine deutlich sichtbare Phasengrenze 32, die ohne Schwierigkeiten visuell exakt beobachtet werden kann. In dem in dieser Figur dargestellten frühen Stadium ist der erste Teilbereich 28 klein im Vergleich zum zweiten Teilbereich 30, d. h. die Phasengrenze 32 befindet sich in der Nähe der Öffnung 8.

Fig. 3 zeigt, daß in dem dort dargestellten fortgeschrittenen Stadium der Alterung die Phasengrenze 32 weit in Richtung des Bezugselementes 10 verschoben ist, so daß der von suspendierten Neutralsalzpartikeln freie erste Teilbereich 28 groß ist im Vergleich zum zweiten, suspendierten Neutralsalzpartikeln enthaltenen Teilbereich 30.

Da die Phasengrenze 32 deutlich sichtbar ist, kann ihre Wanderung in Richtung des Bezugselementes 10 ohne Schwierigkeiten visuell verfolgt werden. Da aus der Lage der Phasengrenze 32 auf den Alterungszustand des Bezugselektrolyten 6 in der Meßsonde 2 geschlossen werden kann und der Zusammenhang zwischen Alterungszustand und einer damit verbundenen Potentialverschiebung bekannt ist, können bei Annäherung der Phasengrenze 32 an das Bezugselement 10 möglicherweise auftretende Potentialverschiebungen von einem Benutzer leicht erkannt und entsprechende Gegenmaßnahmen rechtzeitig eingeleitet werden, ohne daß vorhergehende umständliche Messungen durchgeführt werden müssen. Eine zeitliche Verschiebung zwischen der Annäherung der Phasengrenze 32 an das Bezugselement 10 und dem Eintreten einer Potentialverschiebung kann von einem Benutzer jederzeit rechnerisch oder durch Versuche ermittelt werden.

Fig. 4 zeigt eine als Einstabmeßkette ausgebildete Meßsonde 40 mit einem Gehäuse 42 aus elektrisch isolierendem Material, z. B. Glas oder Kunststoff, wie Polyäthyl. Das Gehäuse 42 weist mindestens eine Öffnung 44 auf, durch die ein in einem an die Wandung des Gehäuses 46 anschließenden Ringraum 46 befindlicher Bezugselektrolyt 48 beim Eintauchen in eine Meßlösung mit dieser in Berührung gebracht werden kann. Im Ringraum 46 ist außerdem ein Bezugselement 50 untergebracht, dessen Aufbau demjenigen des Bezugselementes 10 in Fig. 1 entspricht. Der Ringraum 46 umgibt einen Innenraum 52, in dem eine Ableitelektrode 54, z. B. ein Silber-Draht, angeordnet ist. Die über eine Leitung 56, z. B. einem Platindraht, mit einem Kontaktelement 58 verbundene Ableitelektrode 54 ist von einem Innenpuffer 60 umgeben. Um einen Ionenaustausch zwischen dem Innenpuffer 60 mit einer Meßlösung beim Eintauchen in diese zu erreichen, ist der untere Teil des Innenraumes 52 mit einer ionensensitiven Membran 62, z. B. einer Glasmembran, versehen. Außerdem befindet

PS 34 05 431

9

sich im Innenraum 52 in der Nähe des Kontaktelementes 58 eine Dichtung 64, mit deren Hilfe verhindert werden kann, daß der Innenpuffer 60 mit dem Kontaktelement 58 und gegebenenfalls mit im Kopfteil 66 der Meßsonde 40 oder außerhalb des Gehäuses 42 angeordneten Anschlußelementen in Berührung kommt.

Die Herstellung der Meßsonde 40 kann in analoger Weise wie diejenige der Meßsonde 2 erfolgen. Die Funktionsweise der Meßsonde 40 ist insbesondere bezüglich der Überwachung des Alterungszustandes derjenigen der Meßsonde 2 analog.

Fig. 5 zeigt eine schematische Darstellung einer Meßsonde 70 mit stark verlängerter Diffusionsstrecke. Die Meßsonde 70 weist ein Gehäuse 72 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise Glas oder Kunststoff, z. B. Polyäthylen, auf. Im Inneren des Gehäuses 72 ist eine als Patrone ausgebildete Bezugsselektrode 74, deren Aufbau der Meßsonde 2 entspricht und die ein rohrförmiges Gehäuse 76 aufweist, das dem Gehäuse 4 der Meßsonde 2 entspricht, mit der Ausnahme, daß das rohrförmige Gehäuse 76 an seinem unteren Ende 78 geschlossen, d. h. keine Öffnung aufweist, und an seinem oberen Ende 80 offen ist. Im Inneren der Bezugsselektrode 74 ist eine innere Bezugsselektrode 82, z. B. eine Ag/AgCl-Elektrode, untergebracht, die über eine Leitung 84, z. B. einen Pt-Draht, mit im Kopfteil 86 des Gehäuses 72 oder außerhalb angeordneten Anschlußelementen verbunden werden kann. Die Bezugsselektrode 74 ist vollständig von einem gelierten Elektrolyten 88, der das Gehäuse 72 vollständig ausfüllt, umgeben. Die Zusammensetzung des Elektrolyten 88 ist gleich derjenigen des Elektrolyten in der Bezugsselektrode 74 und entspricht beispielsweise derjenigen des Bezugselektrolyten 6. Über eine am unteren Ende 90 des Gehäuses 72 angeordnete Öffnung 92 kann der Elektrolyt 88 beim Eintauchen der Meßsonde 70 in eine in der Figur nicht dargestellte Meßlösung mit dieser in Kontakt gebracht werden.

Aus der Fig. 5 ist ersichtlich, daß die Diffusionsstrecke, d. h. die Weglänge von der Öffnung 92 bis zur inneren Bezugsselektrode 82 im Vergleich zu derjenigen bei der Meßsonde 2 in Fig. 1 erheblich verlängert ist. Sie erstreckt sich von der Öffnung 92 bis zum oberen Ende 80 des rohrförmigen Gehäuses 76 und von dort bis zur inneren Bezugsselektrode 82. Mit fortschreitender Alterung wandert die Phasengrenze zwischen der nur schwach getrübbten Lösung, in der alle Neutralsalzpartikel gelöst sind, und der Suspension, die durch die darin suspendierten Neutralsalzpartikel eine Trübung aufweist, zunächst von der Öffnung 92 bis zum oberen Ende 80 des rohrförmigen Gehäuses 76 und dann innerhalb des rohrförmigen Gehäuses 76 bis zur inneren Bezugsselektrode 82. Erst wenn die Phasengrenze die innere Bezugsselektrode 82 erreicht hat, beginnt die Spannung der Bezugsselektrode zu driften. Daraus folgt, daß diese Ausgestaltung gegenüber der in Fig. 1 dargestellten eine erheblich längere Lebensdauer besitzt.

Beispiel

Eine erste wäßrige Lösung wurde aus 40 g Acrylamid, 2,75 g Äthylen-bis(acrylamid) und 0,23 ml N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin in 200 ml 3 mol/l Kaliumchloridlösung hergestellt.

Eine zweite Lösung wurde aus 0,14 g Ammoniumsulfat in 200 ml 3 mol/l Kaliumchloridlösung hergestellt. Beide Lösungen wurden mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt, bis vollständige homogene Lösungen erhalten

10

wurden.

Die erste Lösung wurde mit einer Wasserstrahlpumpe entgast, sodann wurde in einem ausreichend großen Becherglas die beiden Lösungen miteinander vereinigt. Sofort wurden zu dieser Lösung 120 g festes Kaliumchlorid einer Teilchengröße kleiner als 0,1 mm und 120 g feinteiliges Kieselgel zugesetzt. Die Gesamtmischung wurde zu einer homogenen Paste sorgfältig durchgemischt, 15 Elektroden wurden in diese Paste hineingestellt, dann wurde 3 Minuten in einem Exsikkator abgesaugt.

Danach wurde der Exsikkator langsam belüftet, wobei die Paste in die Elektroden hineingesaugt wurde. Die Elektroden blieben bis zum Auspolymerisieren im Becherglas stehen und waren dann fertig zur Weiterbearbeitung. Die Topfzeit des Polymers betrug ca. 20 Minuten.

So hergestellte Elektroden wurden mit entsprechend hergestellten Elektroden verglichen, bei denen dem Polymer kein Kieselgel und kein festes KCl zugesetzt worden war.

1. Druckwechselbeständigkeit

Durch eine pneumatische Impulsschaltung wurden die Elektroden abwechselnd 15 Minuten unter einem Druck von etwa 6 bar gesetzt und 15 Minuten entspannt. Der Versuch wurde bei Umgebungstemperatur mit 400 Zyklen durchgeführt. Die Elektroden tauchten in eine Mischung aus Bohremulsion und Redoxpuffer im Verhältnis 1 : 1 ein. Dieser Mischung waren 10% Kaliumdichromat zugegeben worden. Dieses tatsächlichen Verhältnissen in der Industrie entsprechende Gemisch ist jedem Bezugssystem sehr abträglich.

Die Bezugsspannung wurde vor und nach dem Versuch in verschiedenen Pufferlösungen sowie in einer Lösung von 3 Mol KCl je Liter gegen eine Hg/Hg₂Cl₂-Bezugsselektrode gemessen.

	Elektrode ohne Kieselgel + KCl		Elektrode mit Kieselgel + KCl	
	vor (mV)	nach (mV)	vor (mV)	nach (mV)
pH 4,01	-33,9	-21,5	-42,5	-41,7
pH 7,00	-33,1	-22,1	-40,9	-41,6
pH 9,21	-33,2	-24,1	-42,0	-43,3
KCl	-33,1	-16,9	-41,5	-40,4

Es ist ersichtlich, daß die Elektrode mit Kieselgel und KCl im organischen Polymer während der Versuchsdauer eine nahezu konstante Bezugsspannung besaß, während bei der Vergleichselektrode die Bezugsspannung erheblich abgesunken war.

2. Beständigkeit gegen Ultraschalleinfluß

In diesem Versuch wurden die gleichen Vergleichselektroden verwendet. Diese tauchten in Wasser ein und wurden kontinuierlich Ultraschall ausgesetzt. Der Versuch wurde wiederum bei Umgebungstemperatur, und zwar während zwei Monaten, durchgeführt. Als Medium wurde Trinkwasser verwendet. Die Bezugsspannung wurde vor und nach dem Versuch in verschiedenen Pufferlösungen sowie einer wäßrigen Lösung von 3 Mol KCl je Liter gemessen.

PS 34 05 431

11

12

Pufferlösung	Bezugsspannung		Elektrode mit	
	Elektrode ohne Kieselgel + KCl		Kieselgel + KCl	
	vor (mV)	nach (mV)	vor (mV)	nach (mV)
pH 4,01	-34,8	-20,9	-41,9	-41,0
pH 7,00	-34,2	-20,0	-41,1	-40,3
pH 9,21	-33,9	-18,5	-42,5	-41,2
KCl	-34,1	-19,5	-41,1	-40,7

Wiederum ist ersichtlich, daß unter der Einwirkung von Ultraschall bei der Vergleichselektrode die Bezugsspannung in der Versuchszeit von zwei Monaten stark abnahm, während die Bezugsspannung bei der erfindungsgemäßen Meßsonde nahezu konstant blieb.

3. Beständigkeit gegen stark verschmutzte Lösungen

In einem weiteren Versuch wurde als Medium ein Abwasser aus der Papierindustrie mit geringen Sulfidkonzentrationen (mit Wasser 1 : 1 verdünnt) verwendet. Die Elektroden tauchten in das Medium ein und wurden kontinuierlich Ultraschall ausgesetzt. Die Versuchsdauer betrug zwei Monate. Die Versuchstemperatur lag bei Umgebungstemperatur.

Pufferlösung	Bezugsspannung		Elektrode mit	
	Elektrode ohne Kieselgel + KCl		Kieselgel + KCl	
	vor (mV)	nach (mV)	vor (mV)	nach (mV)
pH 4,01	-32,9	-39,3	-41,7	-40,8
pH 7,00	-32,2	-37,4	-41,1	-40,5
pH 9,21	-31,5	-44,0	-42,0	-41,0
KCl	-31,5	-10,4	-41,0	-41,9

Es ist ersichtlich, daß bei diesen Versuchsbedingungen die Bezugsspannung bei der Vergleichselektrode stark schwankte und teils zunahm, teils abnahm. Dieser Sachverhalt ist ein typisches Merkmal für einen verschmutzten Übergang zwischen Bezugselektrolyt und Meßlösung. Bei der erfindungsgemäßen Meßsonde dagegen blieb die Bezugsspannung wieder nahezu konstant.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

ZEICHNUNGEN BLATT 2

Nummer: 34 05 431
Int. Cl. 4: G 01 N 27/5
Veröffentlichungstag: 26. Novemb

Fig. 4

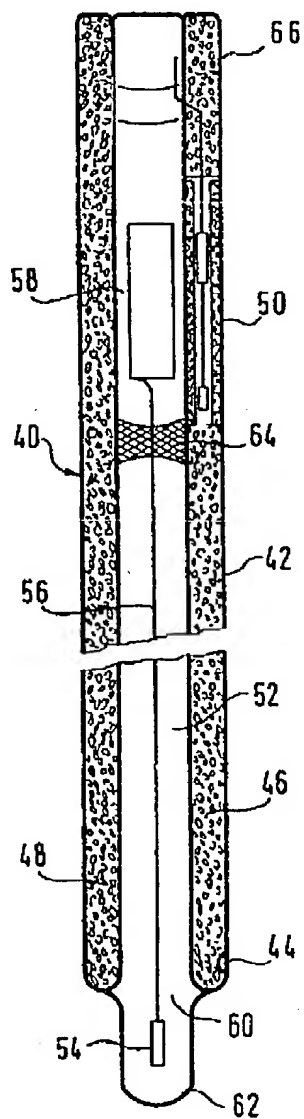
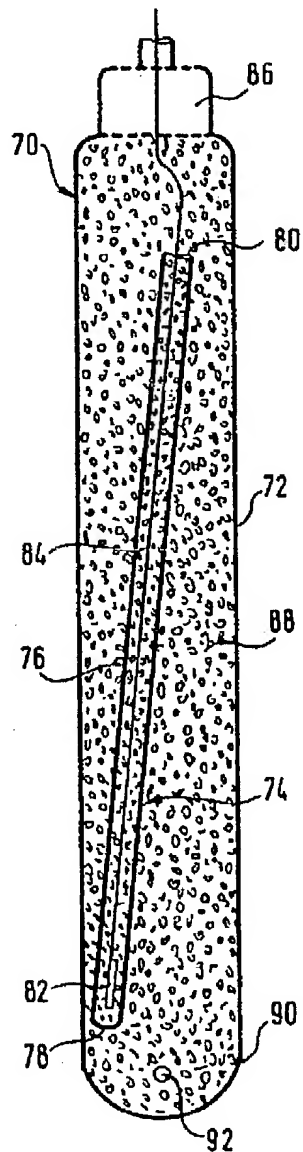


Fig. 5



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.